

550028

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092312 A1

(51) 国際特許分類⁷: C10M 173/02 // (C10M 173/02, 105:18, 107:34) (C10M 173/02, 105:18, 107:34, 129:28), C10N 20:00, 20:04, 30:00, 30:06, 40:20

(74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003741

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004 年3 月19 日 (19.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-080194 2003 年3 月24 日 (24.03.2003) JP
特願 2003-397504
2003 年11 月27 日 (27.11.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 毅 (OKAMOTO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 今井 堯一 (IMAI, Takaichi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LUBRICANT FOR WATER-MISCIBLE METAL WORKING OIL

(54) 発明の名称: 水系金属加工油用潤滑剤

(57) Abstract: A lubricant for water-miscible metal-working oils which comprises a polyether which is represented by the following general formula (1) and has an HLB of 6.1 to 16.0 and a weight-average molecular weight of 500 to 10,000; and a water-miscible metal working oil containing the lubricant. They have excellent lubricity in application not only to steel materials but to plastic metals such as aluminum. Even when diluted with water, they are stable and do not separate into phases. $R^1[(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_m/(OA^1)_n](OA^2)_p-OH]_q$ (1) (In the formula, R^1 represents a C_{1-24} residue; A^1 and A^2 each represents C_{2-4} alkylene; m is an integer of 1 or larger; n and p each is an integer of 0 or larger; q is an integer of 1 to 6; and $\{(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_m/(OA^1)_n\}$ means random bonding when n is an integer of 1 or larger.)

[続葉有]



WO 2004/092312 A1



(57) 要約:

本発明は、下記一般式(1)で表され、6.1～16.0のHLBおよび500～10,000の重量平均分子量を有するポリエーテルを含有する水系金属加工油用潤滑剤、および、該潤滑剤を含有する水系金属加工油を提供する。これらは、鋼材だけでなく、アルミニウムのような塑性金属に対する潤滑性にも優れ、また、水で希釈されても安定であり、分離することがない。



(式中、R'は炭素数1～24の残基、A¹、A²は炭素数2～4のアルキレン基、mは1以上の整数、nおよびpは0または1以上の整数、qは1～6の整数を示し、nが1以上の整数のときの{(OCH₂CH₂CH₂CH₂)_m/(OA¹)_n}はランダム結合を示す。)

1

明細書

水系金属加工油用潤滑剤

技術分野

- 5 本発明は水系金属加工油用潤滑剤に関する。詳しくは、ポリエーテル系の水系金属加工油用潤滑剤、水系金属加工油用潤滑剤組成物及び水系金属加工油に関する。

背景技術

- 10 切削油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスク用研磨加工油、シリコンウエハ用研磨油、シリコンウエハ切断用クーラントなどの水系金属加工油としては、ソリューション型、ソリュブル型、エマルジョン型などが挙げられる。

- 15 これらに要求される性能は、潤滑性、低起泡性、水希釈安定性（使用時に水で希釈された時の希釈液の安定性）、他の鉱物油系加工油とのオイル分離性などである。

- 20 水系金属加工油に使用される潤滑剤としては、従来からポリエーテルが使用されている。これらのポリエーテルは、いわゆるブルロニック型または逆ブルロニック型と言われているエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体（例えば、米国特許 4, 4 1 4, 1 2 1 号明細書および米国特許 4, 6 3 6, 3 2 1 号明細書）またはランダム共重合体であった。

- 25 これらのポリエーテルに含まれるポリエチレンオキサイド鎖は親水性を大きくして水希釈安定性を向上するために導入されるものであり、これらのポリエーテルは潤滑性を向上させるために通常は 8 0 0 以上の平均分子量を有している。

発明の要約

本発明の目的は、鋼材に対する潤滑性に優れるだけでなく、特にアルミニウムのような塑性金属に対する潤滑性にも優れた水系金属加工油用潤滑剤を提供することである。

2

本発明の他の目的は、上記潤滑剤と他の添加剤からなり、潤滑性に優れた水系金属加工油用潤滑剤組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、水と、上記潤滑剤または上記潤滑剤組成物からなり、潤滑性、低起泡性、水希釈安定性およびオイル分離性に優れた水系金属加工油を提供することである。

本発明に従って、上記目的は、下記一般式(1)で表され、6.1～16.0のHLBおよび500～10,000の重量平均分子量を有するポリエーテル(E)を含有する水系金属加工油用潤滑剤(以下、潤滑剤と略記する)により達成される。



式中、 R^1 は1～6個の水酸基を有する炭素数1～24の化合物から少なくとも1つの水酸基を除いた残基； A^1 は、1,4-ブチレン基を除く炭素数が2～4のアルキレン基； A^2 は炭素数2～4のアルキレン基； m は平均が1～120となる1以上の整数； n および p は $(n+p)$ の平均が1～200となる0または1以上の整数であり、 n と p は同時に0になることはない； q は1～6の整数を示し； n が1以上の整数の時の $\{ (OCH_2CH_2CH_2CH_2)_m / (OA^1)_n \}$ はランダム結合を示す。

本発明は、また、上記ポリエーテル(E)と、他の添加剤からなる水系金属加工油用潤滑剤組成物である。

20 本発明は、また、水と、上記潤滑剤、または、上記潤滑剤組成物からなる水系金属加工油であって、ポリエーテル(E)を上記金属加工油の重量に基づいて0.01～95重量%の量含有する水系金属加工油である。

発明の詳細な開示

25 本発明における一般式(1)において、 R^1 は、1～6個の水酸基を有する炭素数1～24の化合物から少なくとも1つ、好ましくは全ての水酸基を除いた残基である。

R^1 としては、直鎖、分岐もしくは脂環式の1～6価の脂肪族アルコールの残基、1～6価のフェノール類の残基、1～6価の芳香族基含有脂肪族アルコール

の残基、複素環式の 2 価アルコールの残基、糖類およびその誘導体の残基等が挙げられる。

これらのアルコールおよびフェノール類としては以下の (e 1) ~ (e 5) が例示される。

5 (e 1) 脂肪族アルコール

(e 1 1) 1 価アルコール

(e 1 1 1) 直鎖または分岐の炭素数 1 ~ 24 の脂肪族飽和 1 価アルコール :

メタノール、エタノール、プロパノール (n-プロパノール、イソプロパノール等)、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール (n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール等)、ノニルアルコール、
10 デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール (n-トリデシルアルコール、イソトリデシルアルコール等)、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシル
15 ルアルコール、ヘンエイコシルアルコール、ドコシルアルコール、トリコシルアルコール、テトラコシルアルコール等 ;

(e 1 1 2) 直鎖または分岐の炭素数 3 ~ 24 の脂肪族不飽和 1 価アルコール :

アルケニルアルコール (1-, 2-又は i s o-プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、ペンテニルアルコール、ヘキセニルアルコール、ヘプテニルアルコール、
20 ルアルコール、オクテニルアルコール、ノネニルアルコール、デセニルアルコール、ウンデセニルアルコール、ドデセニルアルコール、トリデセニルアルコール、テトラデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、ヘキサデセニルアルコール、ヘプタデセニルアルコール、オクタデセニルアルコール、ノナデセニルアルコール、エイコセニルアルコール、ヘンエイコセニルアルコール、ドコセニルアルコール、
25 ルアルコール、トリコセニルアルコール、テトラコセニルアルコール等) ; アルキニルアルコール (ペンチニルアルコール等) 。

(e 1 1 3) 脂環式の炭素数 4 ~ 24 の 1 価アルコール :

シクロペンタノール、シクロヘキサノール等。

(e 1 2) 2 価アルコール

(e 1 2 1) 直鎖または分岐の炭素数 2 ~ 24 の脂肪族 2 価アルコール :

アルキレングリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-、1, 4-又は1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-又は1, 7-ヘプタンジオール、1, 2-又は1, 8-オクタンジオール、イソブチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジオール等) ;

(e 1 2 2) 脂環式の炭素数 4 ~ 18 の 2 価アルコール :

10 シクロアルキレングリコール (1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等)、水添ビスフェノール類 (水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等) 等 ;

(e 1 3) 3 ~ 6 価アルコール

(e 1 3 1) 直鎖または分岐の炭素数 3 ~ 24 の 3 価脂肪族アルコール :

15 グリセリン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペントントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペントントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペントントリオール、
20 ペンタメチルグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペントントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等。

(e 1 3 2) 直鎖または分岐の炭素数 5 ~ 24 の 4 ~ 6 価脂肪族アルコールおよびそれらの分子内もしくは分子間脱水物 ;

25 ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、1, 5-、3, 6-又は1, 4-ソルピタン、ジグリセリンなど。

(e 2) フェノール類

(e 2 1) 炭素数 6 ~ 24 の 1 価フェノール類 ;

フェノール、アルキルフェノール (o、m又はp-メチルフェノール、2, 3-、2, 4-、2, 5-、3, 4-又は3, 5-ジメチルフェノール、2, 6-

5

ジメチルフェノール、*o*、*m*又は*p*-エチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール等)、モノスチリルフェノール、モノベンジルフェノール等。

(e 2 2) 炭素数 6 ~ 24 の 2 ~ 6 価フェノール類 ;

- 5 2 価フェノール (カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等)、3 ~ 6 価フェノール (トリオキシベンゼン、テトラオキシベンゼン、ヘキサオキシベンゼン等)、ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F 等) 等。

(e 3) 芳香族基含有脂肪族アルコール

(e 3 1) 炭素数 7 ~ 24 のアラルキルアルコール ;

- 10 ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等。

(e 3 2) 炭素数 8 ~ 24 の置換アラルキルアルコール ;

o、*m*又は*p*-メチルベンジルアルコール、*p*-*n*-ブチルフェネチルアルコール等。

(e 4) 複素環式の 2 価アルコール :

- 15 1, 4, 3, 6-ソルバイド等。

(e 5) 糖類およびその誘導体 ;

ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド等。

- これらのうち好ましいのは (e 1) であり、さらに好ましいのは (e 1 2)、(e 1 3)、特に好ましいのは (e 1 2) のうちの炭素数 2 ~ 20 のもの、(e 1 3) のうちの炭素数 3 ~ 18 のもの、とりわけ好ましいのは (e 1 2 1)、(e 1 3 1) および (e 1 3 2) のうち、炭素数 3 ~ 6 のものである。
- 20

R¹としては、また、2 価または 3 価アルコールから全ての水酸基を除いた残基が好ましい。

- R¹の炭素数が 24 を超えると、(E) の親水性が不十分なため、(E) を潤滑剤として使用した後述の水系金属加工油の水希釈安定性が悪くなり、希釈後に分離が起こることがある。
- 25

一般式 (1) における A¹は、1, 4-ブチレン基以外の炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、A²は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基である。

A¹と A²は同一であっても異なってもよい。A¹には、エチレン基、1, 2

ー又は1, 3-プロピレン基、1, 2-又は2, 3-ブチレン基、イソブチレン基が含まれ、 A^1 が複数個ある場合、これらの2種以上を併用してもよい。また A^2 には A^1 で挙げたものの他に1, 4-ブチレン基が挙げられ、 A^2 が複数個ある場合、2種以上を併用してもよい。

5 A^1 および A^2 のうち好ましいのはエチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 2-ブチレン基であり、さらに好ましいのはエチレン基、1, 2-プロピレン基であり、特に好ましいのは、水希釈安定性向上の観点からエチレン基である。 A^1 または A^2 として少なくともその一部にエチレン基があると(E)の水溶性が向上する。一般式(1)において、 A^2 がエチレン基である化合物が好ましい。

10 一般式(1)における m 、 n 、 p および q は、(E)の重量平均分子量(以下、 M_w と略記する)が500~10,000となるように以下の範囲から選ばれる。

なお、本発明における(E)は、通常は分子量分布を有しているため、一般式(1)における m 、 n 、 p 及び q は上記の範囲内で多数の組み合わせを有し、(E)はそれらの混合物であってもよく、また、1種類でもよい。

15 m は、平均が1~120、好ましくは1~30、さらに好ましくは1~14となる、1以上の、好ましくは1~120の、さらに好ましくは1~30の整数である。

n および p は、($n+p$)の平均が1~200、好ましくは2~57、さらに好ましくは2~16となる0または1以上の、好ましくは0または1~200の、

20 さらに好ましくは0または1~40の整数である。

n が0の時は、 p は1~200であり、 p が0の時は、 n は1~200であり、 n と p は同時に0になることはない。

n は平均が好ましくは0~14、さらに好ましくは2~14である。 p は平均が好ましくは0~44、さらに好ましくは0~12、特に好ましくは0である。

25 一般式(1)において、 n または p が0であることが好ましい。

m/n は、水希釈安定性の観点から好ましくは0.1~4さらに好ましくは0.2~3である。

$p/(m+n)$ は、水希釈安定性の観点から好ましくは0~3、さらに好ましくは0~0.2である。

$m/(m+n+p)$ は、水希釈安定性の観点から好ましくは 0.05～0.8 であり、さらに好ましくは 0.1～0.7 である。

5 q は 1～6 の整数であり、水希釈安定性が良いという点で好ましくは 2～6、さらに好ましくは 2～4、特に好ましくは 2～3 である。 q が 6 を超えると潤滑性が悪くなる。

(E) の M_w (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによる測定) は、500～10,000、好ましくは 700～7,000、さらに好ましくは 800～6,000、特に好ましくは 1,000～5,000 である。(E) の M_w が 500 未満では潤滑性が不十分であり、10,000 を超えると動粘度が高す
10 ぎるので配合等におけるハンドリング性が悪くなる。

また、ポリエーテル (E) は、式 (1) 中の $(OCH_2CH_2CH_2CH_2)$ と (O A) はランダム結合である必要があり、そうでなければ、(E) の低温での流動性が不十分であり、潤滑剤のハンドリング性が悪くなる。

(E) の HLB は、6.1～16.0、好ましくは 6.3～13.8、さらに
15 好ましくは 8～13 である。HLB が 6.1 未満では (E) の親水性が不十分であり、水希釈安定性が悪くなり、希釈後に分離が起こることがある。16.0 を超えると、潤滑性が悪くなる。

なお、本発明における HLB は、化合物の有機性の値と無機性の値の比率から算出できる小田法の HLB であり、「新界面活性剤入門」[1996 年、三洋化
20 成工業 (株)] 197 頁に記載の計算方法により算出される。

(E) の曇点は、水希釈安定性の観点からは高い方が好ましいが、潤滑性の観点を考慮すると好ましくは 5～60℃ である。本発明における曇点は、(E) の 2 重量% 水溶液を加熱し、目視により白濁を確認した温度である。

(E) は、通常、常温で液状であり、動粘度は 40℃ において 5～1,000
25 mm^2/s であるものが好ましい。動粘度の測定は JIS K 2283 に従って測定 (以下において、動粘度の測定は同様の方法) できる。

(E) は、以下の方法で製造することができる。

(i) 前述の (e1)～(e5) に、触媒の存在下、テトラヒドロフラン (以下、THF と略記する) と THF 以外の炭素数 2～4 の 1 種以上のアルキレンオキサ

イド（以下、AOと略記する）をランダム付加反応させた後、さらに必要に応じて1種以上の炭素数2～4のAOを付加させる方法。

(i i) 一般式(1)におけるnが0であるポリエーテルの場合は、(e 1)～(e 5)に、触媒の存在下、THFのみを単独重合させてポリオキシテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略記する）を合成し、さらに触媒の存在下1種以上の炭素数2～4のAOを付加させる方法。

(i) および(i i)における付加反応の温度は好ましくは30～120℃、圧力は好ましくは0～0.6MPaである。

付加反応に使用されるAOは、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド等が挙げられる。

触媒としては、従来から公知の触媒が使用できるが、THF/AOランダム付加反応と、AO付加反応では好ましい触媒の種類が異なる。

THF/AOランダム付加反応の触媒としては、例えば以下のものが挙げられる。

ルイス酸、及びそれらの錯体； BF_3 、 BCl_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテル}$ 錯体、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 錯体（以下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ と略記）など。

プロトン酸； H_2SO_4 、 HClO_4 等。

アルカリ金属の過塩素酸塩； KClO_4 、 NaClO_4 等。

アルカリ土類金属の過塩素酸塩； $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等。

前記以外の金属の過塩素酸塩； $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 等。

これらのうち、好ましいのは、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテル}$ 錯体、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ である。

AO付加反応の触媒としては、上記の触媒のほかに以下のものが挙げられる。

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物； KOH 、 NaOH 、 CsOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物； K_2O 、 CaO 、 BaO 等。

アルカリ金属及びその水素化物； Na 、 K 、 NaH 、 KH 等。

アミン類；トリエチルアミン、トリメチルアミン等。

これらのうち好ましいのはKOH、NaOH、CsOH、BF₃・エーテル錯体、BF₃・THFである。

本発明の水系金属加工油用潤滑剤組成物（以下において、潤滑剤組成物と略記する）は、上記（E）と、他の添加剤からなる。

- 5 他の添加剤としては、炭素数8～22の脂肪族カルボン酸および／またはその塩（F）、他のポリエーテル（G）、酸化防止剤（H）、極圧添加剤（I）、防錆剤（J）及び消泡剤（K）からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

（F）としては、以下の化合物（F1）～（F3）が挙げられる。

（F1）脂肪族モノカルボン酸

- 10 （F11）飽和脂肪族モノカルボン酸

例えばオクチル酸（カプリル酸、イソオクチル酸）、ノナン酸、デカン酸（カプリン酸等）、ウンデカン酸、ドデカン酸（ラウリン酸等）等が挙げられ、好ましいのはオクチル酸、ノナン酸、デカン酸、さらに好ましいのはカプリル酸、ノナン酸である。

- 15 （F12）不飽和脂肪族モノカルボン酸

例えばリンドル酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸、エルカ酸等が挙げられ、好ましいのはオレイン酸である。

（F2）脂肪族ジカルボン酸

- 20 例えばα，ωージカルボン酸（例えばアゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸など）、アルケニルコハク酸（例えば、オクテニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸等）が挙げられ、好ましいのはアルケニルコハク酸、特にドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸である。

（F3）上記のモノカルボン酸またはジカルボン酸の塩

- 25 塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、脂肪族アミン塩、脂肪族アミンのAO付加物の塩などが挙げられる。

塩は、（F1）または（F2）の、中和剤による中和物が挙げられる。

中和剤としては、例えば、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム等）；アルカリ土類金属の水酸化物（水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等）；アンモニア；脂肪族アミン〔炭

素数 1 ～ 10 若しくはそれ以上のアルキル又はアルケニルアミン（ラウリルアミン、オレイルアミン等）、炭素数 3 ～ 10 の複素環式アミン（モルホリン等）、アルカノール基の炭素数が 2 ～ 10 であるモノー、ジー、又はトリアルカノールアミン（モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-ジメチルアミノエタノールアミン等）]；これらのアミンの AO 付加物等が挙げられ、これらのうちの 2 種以上を併用してもよい。

上記アミンの AO 付加物としては、例えば、アルキル基の炭素数が 1 ～ 10 又はそれ以上のアルキルモノアミン（メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン等）の AO 付加物；アルキレン基の炭素数が 2 ～ 18 又はそれ以上のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、デシレンジアミン、ドデシレンジアミン等）の AO 付加物；総炭素数が 4 ～ 18 又はそれ以上であり、アルキレン基の炭素数が 2 ～ 6 であり、アミン数が好ましくは 3 ～ 7 のポリアルキレンポリアミン（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン等のポリエチレンポリアミン等）の AO 付加物等が挙げられる。AO は炭素数 2 ～ 4 のもの、例えば EO および PO（好ましくは PO）が挙げられ、AO の付加モル数は、アミンの N 原子 1 個当たり好ましくは 0.5 ～ 2 モル、さらに好ましくは 1 ～ 2 モルである。0.5 ～ 2 モルであると水系金属加工油のオイル分離性が良好となる。

中和剤のうち、好ましいのは脂肪族アミンとその AO 付加物、さらに好ましいのは AO 付加物であり、特に好ましいのはトリエタノールアミン、エチレンジアミンの PO 2 ～ 8 モル付加物、特に 4 モル付加物、ジエチレントリアミンの PO 3 ～ 8 モル付加物、特に 5 モル付加物である。

25 なお、ジカルボン酸塩にはジカルボン酸のモノ塩も含まれる。

本発明の潤滑剤組成物は、(F) を含有することにより、水で希釈された時の金属加工油の泡立ちが抑制されるので好ましい。

(F) の炭素数が 8 以上であれば、潤滑剤組成物が金属を錆びやすくすることは少なく、また、炭素数が 22 以下であれば水で希釈した場合でも泡立ちが少な

い。

モノカルボン酸（塩）〔以下において、カルボン酸（塩）はカルボン酸及び／またはその塩を表す。〕とジカルボン酸（塩）が併用される場合の重量比率は、潤滑性の観点から好ましくはモノカルボン酸（塩）／ジカルボン酸（塩）＝100～50／0～95、さらに好ましくは100～10／0～90である。

カルボン酸とカルボン酸塩の混合物におけるカルボン酸／カルボン酸塩の当量比は、好ましくは0～50／50～100、さらに好ましくは0～30／70～100である。

カルボン酸塩を使用する場合はカルボン酸塩をそのまま添加してもよいが、カルボン酸と、中和剤をそれぞれ別に添加して、配合工程で中和してカルボン酸塩を形成させてもよい。好ましいのは配合工程で中和する方法である。

中和剤として脂肪族アミンまたはそのAO付加物を使用する場合の、カルボン酸／中和剤の当量比は好ましくは1／0.8～3、さらに好ましくは1／0.9～2であり、カルボン酸が過剰の場合の過剰のカルボン酸は、通常、起泡抑制の作用だけでなく、油性剤成分としても作用する。

逆に、中和剤が過剰の場合の過剰分の脂肪族アミンまたはそのAO付加物は、潤滑剤組成物中の防錆剤成分として作用し、(F)の含有量には含まれず、後述の防錆剤(J)の含有量に含まれる。

なお、配合工程で中和する方法において少量の中和生成水〔(E)の重量に基づいて好ましくは5%未満〕が生成する場合は、その水も本発明の潤滑剤組成物の成分に含まれる。

(E)に対する(F)の含有比率は、重量比で通常0.03～10、好ましくは0.03～5.0、さらに好ましくは0.06～1.2、特に好ましくは0.1～1.0である。

(F)の比率が0.03以上であれば加工された金属が錆にくく潤滑性も良好になりやすい。また、5以下であれば水系金属加工油のオイル分離性が良好である。

なお、本発明における(F)には、後述の極圧添加剤として使用される硫黄および／または窒素原子含有カルボン酸（塩）は含まれない。

他のポリエーテル(G)は、本発明の(E)以外のポリエーテルであって、従

来から潤滑剤として使用されているM_wが500～30,000のポリエーテルが挙げられる。

(G)としては、非イオン性ポリエーテル(G1)およびイオン性ポリエーテル(G2)が含まれる。

- 5 (G1)としては、例えば、ポリエチレングリコール、炭素数1～24の1～4価アルコールのEO付加物、炭素数1～24の1～4価アルコールのEO/POランダムもしくはブロック付加物、EO/PO/EOブロック共重合体(例えば、米国特許4,414,121号明細書および米国特許4,636,321号明細書に記載の「プルロニック」と言われるもの)、PO/EO/POブロック共重
10 合体(「逆プルロニック」と言われるもの)、これらのポリエーテルまたは(E)の末端のアルコキシ化物もしくは末端のアシル化物、などが挙げられる。

(G2)としては、上記の(G1)のアニオン化物、例えばポリオキシアルキレン化合物の硫酸エステル(米国特許第3,950,258号明細書に記載のもの)、リン酸エステル(米国特許第3,945,930号明細書に記載のもの)、

- 15 カルボキシエーテル化物などが挙げられる。

(G)の添加量は、潤滑剤組成物中の(E)の重量に基づいて好ましくは90%以下(以下において、特に限定しない限り%は重量%を表す)、さらに好ましくは60%以下、特に好ましくは30%以下である。

- 酸化防止剤(H)としては、フェノール系酸化防止剤[例えば2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ブチリデンビス(6-tert-ブチルメタクレゾール)等]；芳香族アミン系酸化防止剤(例えばフェニルーα-ナフチルアミン、フェニルーβ-ナフチルアミン等)；ジアルキル(炭素数1～36)ジチオリン酸亜鉛；ジアリル(炭素数2～36)ジチオリン酸亜鉛；有機硫化物；有機セレナイド等が挙げられる。酸化防止剤(H)の添加量は、潤
20 滑剤組成物中のポリエーテル(E)の重量に基づいて好ましくは2%以下、さらに好ましくは0.0001～1%である。

極圧添加剤(I)としては、鉛石けん(ナフテン酸鉛等)；硫黄化合物(硫化オレイン酸等の硫化脂肪酸、硫化脂肪酸エステル、硫化スパーム油、硫化テルペン、ジベンジルダイサルファイド、炭素数8～24のアルキルチオプロピオン酸

- のアミン塩又はアルカリ金属塩、炭素数 8 ～ 24 のアルキルチオグリコール酸のアミン塩又はアルカリ金属塩等) ; 塩素化合物 (塩素化ステアリン酸、塩素化パラフィン、クロロナフサザンテート等) ; リン化合物 (トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスファイト、*n*-ブチルジ-*n*-
5 オクチルホスフィネート、ジ-*n*-ブチルジヘキシルホスホネート、ジ-*n*-ブチルフェニルホスホネート、ジブチルホスホロアミデート、アミンジブチルホスフェート等) が挙げられる。極圧添加剤 (I) の添加量は、潤滑剤組成物中のポリエーテル (E) の重量に基づいて好ましくは 10 % 以下、さらに好ましくは 5 % 以下である。
- 10 防錆剤 (J) としては、例えば炭素数 14 ～ 36 の脂肪族カルボン酸アミド (ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイルアミド等) ; 炭素数 6 ～ 36 のアルケニルコハク酸アミド (オクテニルコハク酸アミド、ドデセニルコハク酸アミド、ペンタデセニルコハク酸アミド、オクテニルコハク酸アミド等) ; シクロヘキシルアミンナイトライト ; ベンゾトリアゾール ; メルカプトベンゾチア
15 ザール ; N, N'-ジサリチリデン-1, 2-ジアミノプロパン ; アリザリン ; 前述の中和剤として挙げられた脂肪族アミンおよびその AO 付加物等が挙げられる。

(J) のうち、好ましいのは脂肪族アミンの AO 付加物であり、特に好ましいのはトリエタノールアミン、エチレンジアミンの PO₂ ～ 8 モル付加物、特に 4
20 モル付加物、ジエチレントリアミンの PO₃ ～ 8 モル付加物、特に 5 モル付加物である。

尚、炭素数 14 ～ 36 の脂肪族カルボン酸アミド及び炭素数 6 ～ 36 のアルケニルコハク酸のアミドは油性向上剤としての機能も有する。

防錆剤 (J) の添加量は、潤滑剤組成物中のポリエーテル (E) の重量に基づ
25 いて好ましくは 50 % 以下、さらに好ましくは 1 ～ 40 % であり、(J) の量には前述の過剰の脂肪族アミンも含まれる。

消泡剤 (K) としてはポリオルガノシロキサン (例えばポリジメチルシロキサン等) 等が挙げられる。消泡剤 (K) の添加量は、潤滑剤組成物中のポリエーテル (E) の重量に基づいて好ましくは 1, 000 ppm 以下、さらに好ましくは

10～500 ppmである。

本発明の潤滑剤組成物としては、他の添加剤として、炭素数8～22の脂肪族カルボン酸および／またはその塩（F）を含むものが好ましい。また、本発明の潤滑剤組成物としては、他の添加剤として、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤および消泡剤からなる群から選ばれる1種以上を含有するものも好ましい。

本発明の潤滑剤組成物は、好ましくは炭化水素系油（鉱物油、動植物油など）を含有しない。炭化水素系油を含有しないことによって、水を加えて水系金属加工油として長期間保存しても腐敗による劣化が少ないので好ましい。

本発明の潤滑剤組成物の重量に基づく（E）／（F）／（G）～（K）の百分率（％）は、通常10～99／1～90／0～50、好ましくは50～90／9～80／1～30、さらに好ましくは60～90／9～30／1～10である。

本発明の水系金属加工油は、水と、上記の潤滑剤又は潤滑剤組成物を含有し、ポリエーテル（E）を、水系金属加工油の重量に基づいて通常0.01～95％、好ましくは0.2～90％、さらに好ましくは10～85％、特に好ましくは30～60％の濃度で含有する。

また、本発明の水系金属加工油は、水系金属加工油の重量に基づいて、潤滑剤組成物を通常0.01～99％、好ましくは0.3～95％、さらに好ましくは12～88％、特に好ましくは30～80％の濃度で含有する。

水系金属加工油中の（E）の濃度は、水系金属加工油が運搬若しくは保管される場合、又は水系金属加工油が引き抜き油、プレス油、圧延油、鍛造油等として使用される場合は、好ましくは5～90％、さらに好ましくは10～60％である。

また、水系金属加工油が切削油、研削油、アルミディスク用研磨加工油、シリコンウエハ用研磨油およびシリコンウエハ切断用クーラントとして使用される場合は、（E）のみではなく（F）も含有することが特に好ましく、使用される直前に、（E）の重量濃度が0.5～3％、特に1～2％、（F）の濃度が0.1～2％、特に0.2～2％になるように水で希釈されることが好ましい。

本発明の水系金属加工油は、上記潤滑剤又は潤滑剤組成物をそのまま水と配合することにより製造することができるが、他の方法としては潤滑剤組成物のぞれ

それぞれの成分を別々に水と配合してもよく、配合の順序は特に限定されない。

本発明の水系金属加工油は、ソリューション型、ソリュブル型またはエマルジョン型のいずれの形態でもよいが、水系金属加工油の経日での外観安定性の観点から好ましいのはソリューション型またはソリュブル型である。

- 5 本発明のソリューション型又はソリュブル型金属加工油を切削油として用いる場合は、前記の希釈液を被切削金属及び切削工具に供給することにより使用できる。

- 本発明の水系金属加工油は、鋼や鉄に対する潤滑性に優れるだけでなく、アルミニウム、アルミニウム合金等の塑性金属に対する潤滑性にも優れている。すな
10 わち、本発明の水系金属加工油は、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄および／または鋼の加工用として好ましい。

発明を実施するための最良の形態

- 以下、実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定され
15 ない。以下、部は重量部を意味する。

(1) M_w の測定条件；

測定機器：東ソー社製 LC 8 1 2 0

溶離液：THF

流速：0.6 (ml / 分)

- 20 カラム：TSK gel Super H4000, H3000, H2000

基準物質：ポリエチレングリコール

(2) 曇点の測定方法；

(E) の2重量%水溶液を加熱し、目視により白濁を確認した温度を測定した。
曇点以上では水溶液は透明であり、曇点が高いほど水希釈安定性が良好といえる。

- 25 (3) HLB の算出方法

「新界面活性剤入門」[1996年、三洋化成工業(株)] 197頁に記載の計算方法により算出した。

実施例1～4、7及び比較例1

加熱冷却装置、攪拌装置、耐圧滴下ロート、窒素置換チューブおよび温度計を備えたガラスコーティングされたステンレス製オートクレープに、表 1 または表 2 記載の部数 [() 内はモル比] の脂肪族アルコールと THF 及び $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ を仕込み、耐圧滴下ロートから表 1 及び表 2 記載の部数 [() 内はモル比] の EO を 10 時間かけて 35 ~ 50 °C に保ちながら滴下した。その後、50 °C で 5 時間熟成した後、冷却した。さらに表 1 及び表 2 記載の部数の 48 重量% NaOH 水溶液を添加して触媒を中和した後、30 mmHg 以下の減圧下、120 °C で低揮発分を留去した。その後、吸着処理剤 [協和化学工業社製「キョーワード 600」及び「キョーワード 1000」] を用いて触媒残査を吸着処理後、濾過し、減圧下で脱水 (130 °C、30 mmHg 以下、1 時間、以下同様とする。) 後、ポリエーテル (E 1) ~ (E 4) 及び (E 7)、並びに比較のポリエーテル (E' 1) を得て、これらを実施例 1 ~ 4、7 および比較例 1 の潤滑剤とした。

実施例 5、6 および 8

THF および EO の仕込量を表 1 または表 2 に記載の量としたこと以外は実施例 1 と同様にしてランダム AO 付加反応によるポリエーテルを製造し、精製した後、実施例 1 と同様のオートクレープに、該ポリエーテルおよび水酸化カリウムを表 1 記載の量仕込み、減圧下で脱水後、耐圧滴下ロートから表 1 記載の部数 [() 内はモル比] の EO を 130 °C で 10 時間かけて滴下した。その後、さらに 130 °C で 5 時間熟成し、冷却した。その後、実施例 1 と同様の方法で精製し、ポリエーテル (E 5)、(E 6) および (E 8) を得て、これらを実施例 5、6 および 8 の潤滑剤とした。

実施例 9

PTMG 1,000 部 (1.0 モル; 「PTMG 1000」三菱化学社製; M_w が約 1,000 の PTMG) と KOH 0.4 部を仕込み、減圧下で脱水後、耐圧滴下ロートから EO 1,012 部 (23 モル) を 150 °C で 10 時間かけて滴下した。その後、150 °C で圧力が平衡になるまで、10 時間かけて熟成し、冷却した。その後、実施例 1 と同様の方法で精製し、PTMG-1000 の EO 2

3モルのブロック付加体1, 950部(E9)を得て、実施例9の潤滑剤とした。

比較例2

実施例1と同様のオートクレープにプロピレングリコール76部(1モル)と
5 KOH4.0部を仕込み、減圧下で脱水後、耐圧滴下ロートからPO1, 682
部(29モル)を105℃で10時間かけて滴下した。その後、130℃で圧力
が平衡になるまで8時間かけて熟成した後、耐圧滴下ロートからEO1, 188
部(27モル)を130℃で8時間かけて滴下した。その後、同温度で圧力平衡
になるまで5時間かけて熟成し、冷却した。その後、実施例1と同様の方法で精
10 製し、プロピレングリコールのPO29モルとEO27モルブロック付加体2,
800部(E'2)を得て、比較例2の潤滑剤とした。

(E1)～(E9)および(E'1)～(E'2)の得量、Mw、HLB及び曇
点を表1および表2に示す。

表 1

| | | 実施例 | | | | | |
|----|----------------------|-----------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 5 | ポリエーテル の品名 | E 1 | E 2 | E 3 | E 4 | E 5 | E 6 |
| 10 | ランダムまたはブロック A O 付加反応 | 1,4-ブタン ジオール | 90 (1) | 90 (1) | 90 (1) | 90 (1) | 90 (1) |
| | | グリセリン | | | | | |
| | | プロピレン グリコール | | | | | |
| | | T H F | 216 (3) | 1008 (14) | 792 (11) | 504 (7) | 1512 (21) |
| | | E O | 176 (4) | 880 (20) | 1100 (25) | 1408 (32) | 440 (10) |
| | | P O | | | | | |
| | | B F ₃ ・ T H F | 3.2 | 12.8 | 12.8 | 12.8 | 12.8 |
| 20 | | 48%NaOH 水溶液 | 1.9 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 9.8 |
| 25 | 2 段目 A O 付加反応 | E O | | | | 220 (5) | 220 (5) |
| | | K O H | | | | 1.2 | 1.4 |
| | 得 量 (部) | 460 | 1880 | 1883 | 1902 | 2150 | 2628 |
| | Mw | 500 | 2150 | 2180 | 2200 | 2490 | 3040 |
| | H L B | 11.7 | 9.9 | 11.7 | 14.3 | 7.4 | 6.5 |
| | 曇点 (°C) | 21 | 21 | 34 | 46 | 13 | 10 |

表 2

| | | 実施例 | | | 比較例 | |
|----|-------------------|----------------------|--------------|---------------|----------------------------|--------------|
| | | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 |
| 5 | ポリエーテル の品名 | E 7 | E 8 | E 9 | E' 1 | E' 2 |
| 10 | ランダムまたはブロックAO付加反応 | 1,4-ブタンジオール | 90 (1) | | 90 (1.0) | |
| | | グリセリン | 92 (1) | | | |
| | | プロピレングリコール | | | | 76 (1) |
| | | THF | 1152 (16) | 1512 (21) | PTMG-1000 を1000部 (1) | 1512 (21) |
| | | EO | 1760 (40) | 1760 (40) | | 352 (8) |
| | | PO | | | | 1188 (27) |
| | | BF ₃ ・THF | 19.1 | 12.8 | | 1682 (29) |
| 15 | 2段階AO付加反応 | 48%NaOH水溶液 | | | 12.8 | |
| | | | 11.0 | 7.4 | 7.4 | |
| 20 | 2段階AO付加反応 | EO | | 5720 (130) | 1012 (23) | |
| | | KOH | | 5.6 | 0.4 | |
| 25 | 得 量 (部) | 2850 | 8630 | 1950 | 1860 | 2800 |
| | Mw | 3300 | 9990 | 2100 | 2150 | 3240 |
| | HLB | 12.4 | 15.6 | 10.7 | 5.9 | 10.5 |
| | 曇点 (°C) | 39 | >70 | 25 | なし | 58 |

実施例 10～21、比較例 3～6

下記の表 3 に示す配合割合（部）に基づいて水以外の成分を配合した後、室温で十分に混合して潤滑油組成物を得た。

5 なお、トリエタノールアミン、エチレンジアミン（PO）4 モル、ジエチレン
トリアミン（PO）5 モルはカルボン酸の中和剤として用いたが、過剰当量分は防錆剤（J）である。

これらの潤滑油組成物に、さらに、表 3 に示す部数の水を加えて室温で十分に混合して実施例 10～21、及び比較例 3～6 の水系金属加工油を得た。これらの金属加工油の外観を表 3 に示す。

10 外観の評価基準は以下の通りである。

○：透明均一

×：二層に分離している

表 3

5

10

15

20

25

| | | 実施例 | | | | | | | | | | | | 比較例 | | | |
|-----------------|-----------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|
| | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ポリエーテル (E) | E 1 | 40 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | E 2 | | 40 | | | | | | | | 40 | 40 | 40 | | | | |
| | E 3 | | | 40 | | | | | | | | | | | | | |
| | E 4 | | | | 40 | | | | | | | | | | | | |
| | E 5 | | | | | 40 | | | | | | | | | | | |
| | E 6 | | | | | | 40 | | | | | | | | | | |
| | E 7 | | | | | | | 40 | | | | | | | | | |
| | E 8 | | | | | | | | 40 | | | | | | | | |
| | E 9 | | | | | | | | | 40 | | | | | | | |
| | E' 1 | | | | | | | | | | | | | 40 | 40 | | |
| | E' 2 | | | | | | | | | | | | | | | 40 | 40 |
| (F) + (J) | カブリン酸 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | | 5 | 30 |
| | セハシン酸 | | | | | | | | | | 4 | | | | 4 | | |
| | トリエタノールアミン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | エチレンジアミン (P0)4モル | | | | | | | | | | | 10 | | | | | |
| | ジエチレントリアミン (P0)5モル | | | | | | | | | | | | 20 | | | | |
| 水 | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 51 | 45 | 35 | 50 | 50 | 50 | 25 |
| 外観 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |

これらの水系金属加工油の水希釈安定性および潤滑性を下記の測定方法で評価した結果を表 4 に示す。

<試験液の調整>

実施例および比較例の水系金属加工油をさらに水で20倍に希釈し試験液を調整した。

5 <水希釈安定性>

試験液を100mLのガラス製共栓付きメスシリンダーに入れ、25℃で1日後の外観を下記の基準で目視判定した。

○：透明均一

△：僅かな濁りがある

10 ×：二層に分離している

<潤滑性>

ボール・オン・ディスクタイプの摩擦摩耗試験器（レスカ社製、フリクションプレーヤーFPR-2000）を用い、鋼球と平面の鋼板及びアルミニウム板との点接触（荷重100g）における試験液の摩擦係数および油膜切れを測定することにより評価した。

試験条件は以下の通りである。

回転数：20rpm

回転半径：15mm

20 温度：30℃

時間：5分間

摩擦係数（ μ ）：5分間の平均値

なお、油膜切れの評価基準は、測定時間内における μ の変動を観察し、 μ の変動幅の大きさを以下のように判定した。

25 ○： μ の変動幅<0.025

△： μ の変動幅0.025～0.040

×： μ の変動幅>0.040

表 4

| 使用した金 属加工油 | | 水希釈液 の外観 | 鋼板 に対する潤滑性 | | アルミニウム板 に対する潤滑性 | |
|---------------|-----|-------------|---------------|-------|--------------------|-------|
| | | | 油膜切れ | 摩擦係数 | 油膜切れ | 摩擦係数 |
| 実 施 例 | 1 0 | ○ | ○ | 0.105 | ○ | 0.090 |
| | 1 1 | ○ | ○ | 0.093 | ○ | 0.073 |
| | 1 2 | ○ | ○ | 0.091 | ○ | 0.074 |
| | 1 3 | ○ | ○ | 0.097 | ○ | 0.080 |
| | 1 4 | ○ | ○ | 0.100 | ○ | 0.085 |
| | 1 5 | ○ | ○ | 0.102 | ○ | 0.086 |
| | 1 6 | ○ | ○ | 0.095 | ○ | 0.075 |
| | 1 7 | ○ | ○ | 0.120 | ○ | 0.100 |
| | 1 8 | ○ | ○ | 0.105 | ○ | 0.095 |
| | 1 9 | ○ | ○ | 0.097 | ○ | 0.065 |
| | 2 0 | ○ | ○ | 0.091 | ○ | 0.063 |
| | 2 1 | ○ | ○ | 0.090 | ○ | 0.065 |
| 比 較 例 | 3 | × | ○ | 0.130 | ○ | 0.110 |
| | 4 | ○ | × | 0.170 | × | 0.136 |
| | 5 | ○ | × | 0.139 | × | 0.175 |
| | 6 | ○ | × | 0.210 | × | 0.160 |

産業上の利用可能性

本発明の水系金属加工油用潤滑剤は、切削油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスク用研磨加工油、シリコンウエハ用研磨油、シリコンウエハ切断用クーラントなどの水系金属加工油用の潤滑剤として極めて有効である。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表され、6.1～16.0のHLBおよび500～10,000の重量平均分子量を有するポリエーテル(E)を含有する水系金属加工油用潤滑剤。



- [式中、 R^1 は1～6個の水酸基を有する炭素数1～24の化合物から少なくとも1つの水酸基を除いた残基； A^1 は、1,4-ブチレン基を除く炭素数が2～4のアルキレン基； A^2 は炭素数2～4のアルキレン基； m は平均が1～120となる1以上の整数； n および p は $(n+p)$ の平均が1～200となる0または1以上の整数であり、 n と p は同時に0になることはない； q は1～6の整数を示し； n が1以上の整数の時の $\{ (OCH_2CH_2CH_2CH_2)_m / (OA^1)_n \}$ はランダム結合を示す。]

2. 一般式(1)において、 n または p が0である請求の範囲第1項記載の潤滑剤。

3. 一般式(1)において、 R^1 が2価または3価アルコールから全ての水酸基を除いた残基である請求の範囲第1または2項記載の潤滑剤。

4. 一般式(1)において A^2 がエチレン基である請求の範囲第1～3項のいずれか1項記載の潤滑剤。

5. 一般式(1)において、 $m / (m+n+p)$ が0.05～0.8である請求の範囲第1～4項のいずれか1項記載の潤滑剤。

6. 請求の範囲第1～5項のいずれか1項記載のポリエーテル(E)と、他の添加剤からなる水系金属加工油用潤滑剤組成物。

7. 他の添加剤が、炭素数 8 ～ 22 の脂肪族カルボン酸および／またはその塩 (F) である請求の範囲第 6 項記載の潤滑剤組成物。

8. (F) ／ (E) が重量比で 0.03 ～ 5.0 である請求の範囲第 7 項記載
5 の潤滑剤組成物。

9. 他の添加剤として、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤および消泡剤からなる群から選ばれる 1 種以上を含有する請求の範囲第 6 ～ 8 項のいずれか 1 項記載の潤滑剤組成物。

10

10. 他の添加剤として炭化水素系油を含有しない請求の範囲第 6 ～ 9 項のいずれか 1 項記載の潤滑剤組成物。

11. 水と、請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれか 1 項記載の潤滑剤、または、請求の範囲第 6 ～ 10 項のいずれか 1 項記載の潤滑剤組成物からなる水系金属加工油であって、ポリエーテル (E) を上記金属加工油の重量に基づいて 0.01 ～ 95 重量%の量含有する水系金属加工油。
15

12. ソリューション型またはソリュブル型である請求の範囲第 11 項記載の水系金属加工油。
20

13. アルミニウム、アルミニウム合金、鉄および／または鋼の加工用である請求の範囲第 11 又は 12 項記載の水系金属加工油。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C10M173/02// (C10M173/02, 105:18, 107:34), (C10M173/02, 105:18, 107:34, 129:28), C10N20:00, 20:04, 30:00, 30:06, 40:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C10M173/00-173/02, 105/18, 107/34, 129/16, 129/28-129/44, 145/26-145/38, C10N20:00, 20:04, 30:00, 30:06, 40:20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 2002-226879 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none) | 1-13 1-13 |
| Y | JP 2002-69470 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none) | 1-13 |
| P,X | JP 2004-43794 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), (Family: none) | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2004 (10.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|--|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C10M 173/02 // (C10M 173/02, 105:18, 107:34) (C10M 173/02, 105:18, 107:34, 129:28) C10N 20:00, 20:04, 30:00, 30:06, 40:20 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C10M 173/00-173/02, 105/18, 107/34, 129/16, 129/28-129/44, 145/26-145/38 C10N 20:00, 20:04, 30:00, 30:06, 40:20 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 2002-226879 A (三洋化成工業株式会社), 2002.08.14 | 1-13 |
| Y | (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | JP 2002-69470 A (三洋化成工業株式会社), 2002.03.08 (ファミリーなし) | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 10.08.2004 | 国際調査報告の発送日 31.8.2004 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | 4V 9280 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, X | JP 2004-43794 A (三洋化成工業株式会社) , 2004.02.12 (ファミリーなし) | 1-13 |